



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2000191957 A

(43) Date of publication of application: 11 . 07 . 00

(51) Int Cl

C09D 5/32  
B05D 5/06  
C09D183/04  
C09K 3/00  
G02B 5/22  
// C08J 7/04

(21) Application number: 10366433

(22) Date of filing: 24 . 12 . 98

(71) Applicant:

SUMITOMO METAL MINING CO  
LTD SHOWA TECHNO COAT KK

(72) Inventor:

TANAKA HIROYUKI  
KUNO HIROKO  
ADACHI KENJI  
IDA SHIGEKI

(54) COATING LIQUID FOR FORMING FILM FOR  
SHIELDING HEAT RAYS AND ULTRAVIOLET  
LIGHT AND FILM USING THE SAME, SUBSTRATE

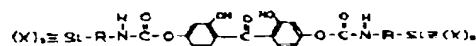
isocyno group in the presence of a catalyst.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject coating liquid capable of being applied to transparent substrates and capable of forming coating films at an ordinary temperature by adding a curable UV light absorbent as a UV light-shielding material.

SOLUTION: This coating liquid for forming films for shielding heat rays and Ultraviolet light comprises (A) a near IR light-shielding material, (B) a curable UV light absorbent, (C) a diluent and (D) a curing catalyst. Therein, the component A is particles having an average particle diameter of  $\leq 100$  nm, and comprises one or more of ruthenium-containing oxides, iridium-containing oxides and rhodium-containing oxides. The component B contains at least a curable UV light absorbent of the formula (X is an alkoxy group, such as methoxy group or ethoxy group, capable of being hydrolyzed to produce an silanol; R is a 1-3C alkylene group) obtained by reacting 2,2',4,4'-tetrahydrobenzophenone with an alkoxysilane having an



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-191957

(P2000-191957A)

(43) 公開日 平成12年7月11日 (2000.7.11)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 9 D 5/32		C 0 9 D 5/32	2 H 0 4 8
B 0 5 D 5/06		B 0 5 D 5/06	A 4 D 0 7 5
C 0 9 D 183/04		C 0 9 D 183/04	4 F 0 0 6
C 0 9 K 3/00	1 0 4	C 0 9 K 3/00	1 0 4 A 4 J 0 3 8
	1 0 5		1 0 5

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-366433

(22) 出願日 平成10年12月24日 (1998. 12. 24)

(71) 出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋 5 丁目 11 番 3 号

(71) 出願人 591046294

昭和テクノコート株式会社

東京都千代田区東神田 2 丁目 8 番 4 号

(72) 発明者 田中 裕之

千葉県市川市中国分 3-18-5 住友金属

鉱山株式会社中央研究所内

(72) 発明者 久野 裕子

千葉県市川市中国分 3-18-5 住友金属

鉱山株式会社中央研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱線・紫外線遮蔽膜形成用塗布液及びこれを用いた膜、基材

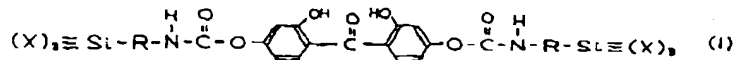
(57) 【要約】

【課題】 常温での塗膜形成が可能で、熱線・紫外線遮蔽能が高く、紫外線吸収剤のブリードアウトのない熱線・紫外線遮蔽膜を提供する。

【解決手段】 含 R u 酸化物、含 I r 酸化物、または、含 R h 酸化物のうちの 1 種以上からなる平均粒径 100 nm 以下の微粒子の近赤外光遮蔽材料と、2、2'、4、4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンと、イソシアノ基をもつアルコキシシランとを触媒の存在下で反応させて得られる硬化性紫外線吸収剤と、希釈溶媒、及び、硬化触媒を含有した、常温で硬化可能な熱線・紫外線遮蔽膜形成用塗布液。また、これを基材に塗布し、硬化させた遮蔽膜、これを用いた基材。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 近赤外光遮蔽材料、硬化性紫外線吸収剤、希釈溶媒、及び、硬化触媒を含有した、常温で硬化可能な熱線・紫外線遮蔽膜形成用塗布液であって、該近赤外光遮蔽材料は、含ルテニウム酸化物、含イリジウム酸化物、または、含ロジウム酸化物のうちの1種以上からなる平均粒径100nm以下の微粒子であり、該硬化\*



但し、一般式1中の、Xは、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の加水分解によってシラノールを生じるアルコキシル基を示し、Rは、炭素数1～3のアルキレン鎖を示す。

【請求項2】 硬化性紫外線吸収剤の含有量が0.5～5.3wt%である請求項1に記載の熱線・紫外線遮蔽膜形成用塗布液。

【請求項3】 平均粒径が100nm以下のCeO<sub>2</sub>、ZnO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、FeOOH微粒子のうちの1種以上からなる無機紫外線遮蔽成分を含有する請求項1または請求項2に記載の熱線・紫外線遮蔽膜形成用塗布液。

【請求項4】 固形分として更にアクリル樹脂、または／及び、コロイダルシリカを含む請求項1～請求項3のいずれかに記載の熱線・紫外線遮蔽膜形成用塗布液。

【請求項5】 請求項1～請求項4のいずれかに記載の熱線・紫外線遮蔽膜形成用塗布液を基材に塗布し、硬化させてなる熱線・紫外線遮蔽膜。

【請求項6】 請求項5に記載の熱線・紫外線遮蔽膜が形成された基材。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ガラス、プラスチック、その他熱線・紫外線遮蔽機能を必要とする基材に用いられる熱線・紫外線遮蔽材料に関し、より詳しくは、太陽光線の特定の波長を選択的に吸収または反射する成分を含み、常温硬化が可能である熱線・紫外線遮蔽膜形成用塗布液、これを用いて形成した熱線・紫外線遮蔽膜、及び、これを用いた基材に関する。

【0002】

【従来の技術】太陽光線は、近赤外線（熱線）、可視光線、紫外線の3つに大きく分けられる。このうち、長波長領域の近赤外線は熱エネルギーとして人体に感じる光であり、室内、車内の温度上昇の原因となる。また、短波長領域の紫外線は、日焼け、しみ、発癌、視力障害など人体へ悪影響を及ぼす原因となり、また、物品の機械的強度の低下、色褪せ等の外観の劣化、食品の劣化、印刷物の色調の低下なども引き起こす。

【0003】透明基材上に形成して、これらの不要、有害な近赤外線、紫外線を遮蔽し、可視光のみを透過する熱線・紫外線遮蔽材料には、貴金属（Au、Ag）、銅

\*性紫外線吸収剤は、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンと、イソシアノ基をもつアルコキシシランとを触媒の存在下で反応させて得られた一般式1で示される硬化性紫外線吸収剤を少なくとも含む熱線・紫外線遮蔽膜形成用塗布液。

【化1】

（Cu）、窒化チタン（TiN）、アルミニウム（Al）などの伝導電子を多量にもつ材料を応用した熱線・紫外線遮蔽膜が従来より用いられていた。

【0004】しかし、これらの材料は、近赤外線だけでなく可視光領域の光も同時に反射もしくは吸収する性質があり、可視光透過率が低く、建材、乗り物、電話ボックス等の透明基材にこれらの材料を利用する場合は可視光領域の透過率を高くするために膜厚を非常に薄くする必要があった。

【0005】通常これらの材料を用いた薄膜の形成にはスパッタリング法や蒸着法が利用されるが、これらの方法では大がかりな真空装置を必要とするため生産性に劣り、膜の製造コストが高くなった。また、大面積の成膜が困難であった。

【0006】一方、熱線・紫外線遮蔽材料を含有する塗布液を用いて熱線・紫外線遮蔽膜を基材上に形成することで、簡単かつ低コストで熱線・紫外線遮蔽機能をもたせた基材を製造することができる。この場合、例えば、光の波長よりも1桁以上微細な微粒子を分散した塗布液の製造が試みられているが、上記従来の金属材料では微粒子化による酸化が問題となった。また、Auではコストが高くなった。

【0007】可視光透過率が高く、かつ熱線遮蔽機能をもつ材料として、アンチモン含有酸化錫（ATO）や錫含有酸化インジウム（ITO）などが知られている。これを微細化して塗布液とすることも行われているが、近赤外光の遮蔽能はあまり大きくなく、十分な熱線遮蔽効果を得るためには多量の添加が必要であり、コストが高くなった。また膜強度が大きく低下してしまうため実用的でなかった。

【0008】また、建築物の窓や自動車の窓ガラスなど、既に使用されている基材に対しても熱線・紫外線遮蔽材料を含有する塗布液を用いて熱線・紫外線遮蔽膜を形成し、熱線・紫外線遮蔽機能をもたせる場合、常温で硬化が可能であれば、特別な装置を準備する必要がなく有利である。このように塗布液が常温硬化可能であって、かつ熱線及び紫外線を遮蔽する膜が形成できれば応用が広がるが、そのような塗布液は知られていなかった。

【0009】酸化ルテニウム、酸化イリジウム、酸化ロ

ジウムなどは紫外線領域に吸収をもち、かつ自由電子を多量に保有する酸化物材料である。これら材料は、微粒子化することで可視光の透過性をもたせることが可能で、熱線・紫外線遮蔽材料として利用可能なことが知られている(特開平9-302284号公報)。これらの材料は近赤外線と紫外線の遮蔽能をもつが、紫外線の吸収は比較的小さく、十分な紫外線吸収能をもたせようとすると可視光透過率まで低下してしまつた。

【0010】有機紫外線吸収剤には、短波長領域の紫外線を効率よく吸収する透明材料として、ベンゾフェノンやベンゾトリアゾールなどが知られている。これらの紫外線吸収剤は単独で塗膜を形成することができず、通常添加剤として用いられる。これら従来の紫外線吸収剤は長期間使用すると蒸散などが起こり、基材の紫外線遮蔽能が劣化する問題があった。このため基材の紫外線遮蔽能を長時間持続させるためには紫外線吸収剤を多量に使用することが必要であるが、そうすると紫外線吸収剤が表面にしみ出したり(以下、「ブリードアウト」という。)、基材に曇りが生じたりするため、塗膜形成の目的に対しては実用化の障害となっていた。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明は、上記従来技術の問題点を解決し、透明基材に应用でき、常温での塗膜形成が可能な熱線・紫外線遮蔽膜形成用塗布液及びこれを用いて形成される、熱線・紫外線遮蔽能が高\*

\*く、紫外線吸収剤のブリードアウトのない熱線・紫外線遮蔽膜を提供することを目的とする。

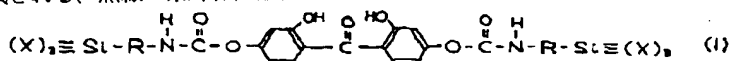
【0012】

【課題を解決するための手段】発明者らは上記従来の問題点を解決するため、近赤外光遮蔽材料として自由電子を多量に保有する含ルテニウム酸化物微粒子、含イリジウム酸化物微粒子、含ロジウム酸化物微粒子に着目し、さらに紫外線遮蔽材料として硬化性紫外線吸収剤を含む組成物を合成し、これらを含む熱線・紫外線遮蔽膜形成用塗布液及び熱線・紫外線遮蔽膜を発明するに至った。

【0013】すなわち本願の請求項1の熱線・紫外線遮蔽膜形成用塗布液は、近赤外光遮蔽材料、硬化性紫外線吸収剤、希釈溶媒、及び、硬化触媒を含有した、常温で硬化可能な熱線・紫外線遮蔽膜形成用塗布液であって、該近赤外光遮蔽材料は、含ルテニウム酸化物、含イリジウム酸化物、または、含ロジウム酸化物のうちの1種以上からなる平均粒径100nm以下の微粒子であり、該硬化性紫外線吸収剤は、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンと、イソシアノ基をもつアルコキシシランとを触媒の存在下で反応させて得られた一般式1で示される硬化性紫外線吸収剤を少なくとも含むことを特徴とする。

【0014】

【化2】



但し、一般式1中の、Xは、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の加水分解によってシラノールを生じるアルコキシル基を示し、Rは、炭素数1~3のアルキレン鎖を示す。

【0015】また、本願の請求項2の熱線・紫外線遮蔽膜形成用塗布液は、上記構成で更に、硬化性紫外線吸収剤の含有量が0.5~53wt%であることを特徴とする。

【0016】また、本願の請求項3の熱線・紫外線遮蔽膜形成用塗布液は、上記いずれかの構成で更に、平均粒径が100nm以下のCeO<sub>2</sub>、ZnO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、FeOOH微粒子のうちの1種以上からなる無機紫外線遮蔽成分を含有することを特徴とする。

【0017】また、本願の請求項4の熱線・紫外線遮蔽膜形成用塗布液は、上記いずれかの構成で更に、固相分としてアクリル樹脂、または、及び、コロイダルシリカを含むことを特徴とする。

【0018】また、本願の請求項5の熱線・紫外線遮蔽膜は、上記いずれかの熱線・紫外線遮蔽膜形成用塗布液を基材に塗布し、硬化させてなることを特徴とする。

【0019】また、本願の請求項6の基材は、本願の請求項5に記載の熱線・紫外線遮蔽膜が形成されたことを

特徴とする。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明における近赤外光遮蔽材料としての含ルテニウム酸化物微粒子、含イリジウム酸化物微粒子、含ロジウム酸化物微粒子には、二酸化ルテニウム(RuO<sub>2</sub>)、二酸化イリジウム(IrO<sub>2</sub>)、二酸化ロジウム(RhO<sub>2</sub>)の他、ルテニウム酸ビスマス(Bi<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)、ルテニウム酸鉛(Pb<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)、イリジウム酸ビスマス(Bi<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)、イリジウム酸鉛(Pb<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)なども含まれるものとし、これらに限定されるものではない。また、上記の含ルテニウム酸化物微粒子、含イリジウム酸化物微粒子、含ロジウム酸化物微粒子は、単独でも、あるいは2種以上が混合されてもよい。

【0021】いずれの材料の場合もその平均粒径が100nm以下の微粒子であることが必要である。平均粒径が100nmを超えると微粒子同士の凝集傾向が強くなり、塗布液中の微粒子の沈降の原因となるからである。また、100nmを超える粒子もしくはそれらの凝集した粗大粒子の存在は、それによる光散乱により可視光透過率低下の原因となるので好ましくない。

【0022】上記の微粒子は金属的電気伝導性を示す黒

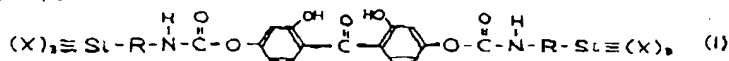
色粉末である。粒径100nm以下の微粒子として薄膜中に分散した状態では可視光透過性が生ずるが、近赤外遮蔽能は十分強く保持できる。

【0023】本発明における硬化性紫外線吸収剤は、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンと、γ-イソシアネートプロピトリメトキシシランやγ-イソシアネートプロピトリエトキシシラン等のイソシアノ基をもつアルコキシシランとを、ジブチルスズ\*

\*ジラウレート、ジブチルスズジオクトエート、ジオクチルスズジラウレート等の触媒の存在下で反応させて合成される反応物で、一般式1で表される。式中、Xは、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の加水分解によってシラノールを生じるアルコキシル基を示し、Rは炭素数1~3のアルキレン鎖を示す。

【0024】

【化3】



この硬化性紫外線吸収剤は、分子内にベンゾフェノン系の骨格をもち、これが紫外線の吸収に寄与する。また、分子端のアルコキシル基は加水分解して反応性の高いシラノールを生じこれが縮合重合することによって自身で高分子化、あるいは他のバインダー成分と結合する。なお、この硬化性紫外線吸収剤はアルコキシル基が加水分解し、シラノールが縮合重合したオリゴマーの形態でも存在しうる。

【0025】本発明の熱線・紫外線遮蔽膜形成用塗布液はこの硬化性紫外線吸収剤を少なくとも一種類含有するものであるが、その硬化は硬化性紫外線吸収剤のアルコキシル基の加水分解とそれに続くシラノールの縮合重合による高分子化によって起こり、他のバインダー成分は必須ではない。このように紫外線吸収剤自体が重合し堅牢な塗膜を形成するため紫外線吸収剤のブリードアウトはない。

【0026】また、この硬化性紫外線吸収剤には湿気硬化性があるが、常温での硬化速度を実用的なものとするために熱線・紫外線遮蔽膜形成用塗布液には硬化触媒の添加が必須である。硬化触媒としてはパラトルエンスルホン酸などの一般的な酸触媒が用いられる。

【0027】熱線・紫外線遮蔽膜形成用塗布液中の希釈溶媒は特に限定されるものではなく、塗布条件や、塗布環境、塗布液中の固形分の種類に合わせて選択可能である。例えば、メタノール、エタノール、イソブチルアルコール等のアルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエーテルアルコール類、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類など各種溶媒が使用可能である。用途によって2種以上の溶媒を組み合わせて使用しても良い。

【0028】熱線・紫外線遮蔽膜形成用塗布液中の硬化性紫外線吸収剤を含む合成物の含有量は、通常は、12~53wt%であることが望ましい。含有量が12wt%以下であると塗布硬化して得られる熱線・紫外線遮蔽膜の紫外線遮蔽能が低く、53wt%を超えるとその他の固形分を添加しない場合でも塗布液の粘度が上昇し塗布性が悪化するからである。

【0029】但し、ZnO、CeO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe

OOHなどの無機紫外線吸収剤と併用して用いる場合は塗布液中の濃度はこれより低くても良く、0.5~12wt%の添加濃度でも充分実用性のある熱線・紫外線遮蔽膜形成用塗布液として使用可能である。

【0030】また、熱線・紫外線遮蔽膜形成用塗布液中の固形分として、アクリル樹脂、ウレタン樹脂等の有機樹脂、コロイダルシリカ、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>等の無機超微粒子、種々のシランカップリング剤等を1種以上添加してもよい。これによって塗布液の塗布性の改良、塗布膜の硬度の改良、基材への密着力の改良などが成される。

【0031】本発明の熱線・紫外線遮蔽膜形成用塗布液を、ガラス、プラスチック板、フィルムなどの基材に塗布し常温で硬化させることによって基材上に長期間安定な紫外線遮蔽能をもつ熱線・紫外線遮蔽膜を形成することができる。

【0032】熱線・紫外線遮蔽膜形成用塗布液の塗布方法は特に限定されるものではなく、スピンコート法、スプレーコート法、ディップコート法、スクリーン印刷法、布や刷毛による方法等、処理液を平坦にかつ薄く均一に塗布できる方法であればいかなる方法でもよい。基材上に形成された熱線・紫外線遮蔽膜は基材に長期間安定な熱線・紫外線遮蔽機能を付与するとともに、基材そのものの紫外線による劣化を抑制する。

【0033】このようにして熱線・紫外線遮蔽膜が形成された基材は長期間安定な熱線・紫外線遮蔽機能を有する。

【0034】

【実施例】以下に実施例を示して本発明を更に詳細に説明する。

【0035】実施例1 …… 酸化ルテニウム(RuO<sub>2</sub>)微粒子(平均粒径30nm)15g、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)23g、ジアセトンアルコール(DAA)14g、メチルエチルケトン47.5g、及びチタネート系カップリング剤0.5gを混合し、直径4mmのジルコニアボールを用いて100時間のボールミル混合を行い酸化ルテニウムの分散液100gを作成した(A液)。

【0036】次に、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキ

シベンゾフェノン57gと $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン77gをビーカーにとり、ジブチルスズジラウレート1gを加えてメカニカルスターラーで混合攪拌を行った。発熱反応が起こるがそのまま約1時間放置冷却し、目的の反応性紫外線吸収剤を含む赤褐色、高粘度の液を得た(合成液1)。

【0037】次に、13.5gの合成液1と13.1gのエタノールを混合攪拌し、均一に溶解した。さらに溶媒としてエチレングリコールモノメチルエーテル46.4gとエチレングリコールモノブチルエーテル25g、硬化触媒としてパラトルエンスルホン酸(一水和物)0.4gを加えて混合攪拌した。さらにA液を1.6g加えて混合攪拌し、熱線・紫外線遮蔽膜形成用塗布液を得た。塗布液の固形分は14.1wt%、酸化ルテニウムの含有量は0.24wt%、合成液1の含有量は13.5wt%である。

【0038】この塗布液中には合成液1以外の硬化成分は含まれていないが、常温で硬化可能であった。すなわち合成液1は化学式1の分子端のアルコキシ基の加水分解、それに続く縮重合により常温硬化性を発現したことがわかる。

【0039】この熱線・紫外線遮蔽膜形成用塗布液を3mmのソーダライム系ガラス基板上にパーコーターを用いて塗布し、常温で硬化して塗布膜を得た。塗布膜の透過率を日立製作所製の分光光度計を用いて測定し、JIS R 3106に従って可視光透過率( $\tau_v$ )、熱線・\*

\*紫外線透過率( $\tau_e$ )を、ISO 9050に従って紫外線透過率( $\tau_{uv}$ )を算出した。塗布硬化してから常温の室内に放置し、30日後に膜表面の観察を行ってブリードアウトの有無を調べた。またテーパー摩耗試験機で摩耗輪CS12fを用いて荷重250g、50回転の摩耗試験を行い、試験前後のヘイズの変化量( $\Delta H$ )で膜の摩耗強度を評価した。

【0040】指触乾燥までの硬化時間は40分であった。 $\tau_v$ は77.1%、 $\tau_e$ は69.3%であり、可視光透過性があり、近赤外光の遮蔽能があることがわかった。 $\tau_{uv}$ は0.04%であり紫外光の遮蔽能も優れている。

【0041】30日後の膜面にブリードアウトは観察されなかった。すなわち上記塗布液は化学式1で示されるように、ベンゾフェノン骨格がイソシアノ基をもつアルコキシシランと酸素原子を介して結合しているために、紫外線吸収能を有するベンゾフェノン骨格がバインダー中に安定化してブリードアウトを抑制したものである。

【0042】爪では全く傷がつかない強固な膜が形成されており、テーパー摩耗試験によるヘイズの劣化 $\Delta H$ は18%という値となった。評価結果を表1にまとめて示す。以下の実施例、比較例でも同様の評価を行い、結果を表1に示す。

【0043】

【表1】

	塗布液の組成 (wt%)			光学特性 (%)			膜強度	ブリードアウト	備 考
	固形分	合成液	RuO <sub>3</sub>	$\tau_v$	$\tau_e$	$\tau_{uv}$	$\Delta H(\%)$		
実施例1	14.1	13.5	0.24	77.1	69.3	0.04	18	なし	
実施例2	14.2	13.5	0.30	75.0	67.8	0.03	17	なし	B液、合成液2を使用
実施例3	10.3	9.0	0.24	78.5	71.1	0.30	21	なし	FeOOH 添加
実施例4	16.6	12.0	0.21	77.9	70.2	0.11	14	なし	20倍 $\gamma$ 射线添加
実施例5	16.6	12.0	0.21	77.8	70.1	0.12	22	なし	アクリル樹脂添加
比較例1	-----	-----	-----	90.3	87.1	70.72	---	---	ガラス板
比較例2	10.3	0.0	0.24	78.4	71.2	0.03	30	あり	
比較例3	63.2	62.5	0.24	-----	-----	-----	---	---	均一に塗布できない

実施例2・・・酸化イリジウム(IrO<sub>3</sub>)微粒子(平均粒径30nm)15g、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)23g、ジアセトンアルコール(DAA)14g、メチルエチルケトン47.5g、及びチタネート系カップリング剤0.5gを混合し、直径4mmのジルコニアボールを用いて100時間のボールミル混合を行い酸化イリジウムの分散液100gを作成した(B液)。

【0044】2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン57gと $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン77gをビーカーにとり、ジブチルスズジラウレート1gを加えてメカニカルスターラーで混合攪拌を行った。発熱反応が起こるがそのまま約1時間放置冷却し、目的の反応性紫外線吸収剤を含む赤褐色、高粘度の液を得た(合成液2)。

【0045】次に、13.5gの合成液2と13.1g

のエタノールを混合攪拌し、均一に溶解した。さらに溶媒としてエチレングリコールモノメチルエーテル46gとエチレングリコールモノブチルエーテル25g、硬化触媒としてバラトルエンスルホン酸（一水和物）0.4gを加えて混合攪拌した。さらにB液を2g加えて混合攪拌し、熱線・紫外線遮蔽膜形成用塗布液を得た。塗布液の固形分は14.2wt%、酸化イリジウムの含有量は0.30wt%、合成液2の含有量は13.5wt%である。

【0046】この塗布液中には合成液2以外の硬化成分は含まれていないが、常温で硬化可能であった。すなわち合成液2は化学式1の分子端のアルコキシル基の加水分解、それに続く縮合重合により常温硬化性を発現したことがわかる。

【0047】この熱線・紫外線遮蔽膜形成用塗布液を3mmのソーダライム系ガラス基板上にパーコーターを用いて塗布し、常温で硬化して熱線・紫外線遮蔽膜を得た。

【0048】比較例1・・・比較のため3mmのソーダライム系ガラス基板の $\tau_v$ 、 $\tau_e$ 、 $\tau_{uv}$ も表1に示した。

【0049】比較例2・・・紫外線吸収剤として2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン5g、樹脂バインダーとしてラッカータイプの常温硬化ウレタン樹脂（溶剤はイソプロピルアルコールで固形分30%）を16.7g、希釈溶剤としてイソブチルアルコール51.7gとプロピレングリコールモノエチルエーテル25gを混合攪拌した。さらにA液を1.6g加えて混合攪拌し、熱線・紫外線遮蔽膜形成用塗布液を得た。この塗布液中の固形分は10.3wt%、酸化ルテニウムの含有量は0.24wt%である。また、紫外線吸収剤の含有量は5wt%である。

【0050】この熱線・紫外線遮蔽膜形成用塗布液を3mmのソーダライム系ガラス基板上にパーコーターを用いて塗布し、常温で硬化して熱線及び紫外線遮蔽膜を得た。

【0051】硬化30日後の観察でブリードアウトが見られた。これは紫外線吸収剤の2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンがバインダーと反応する機構なしにはバインダー中に安定して存在することができないことを示すものである。 $\Delta H$ は30%であり膜強度は弱かった。

【0052】実施例3・・・9.0gの合成液1と8.7gのエタノールを混合攪拌し、均一に溶解した。さらに溶媒としてエチレングリコールモノメチルエーテル51.4gとエチレングリコールモノブチルエーテル25g、硬化触媒としてバラトルエンスルホン酸（一水和物）0.3gを加えて混合攪拌した。さらにA液1.6gと無機紫外線吸収剤であるFeOOH微粒子の分散液（固形分20wt%）を4g加えて混合攪拌し熱線・

紫外線遮蔽膜形成用塗布液を得た。この塗布液中の固形分は10.3wt%、酸化ルテニウムの含有量は0.24wt%、合成液1の含有量は9.0wt%である。

【0053】この熱線・紫外線遮蔽膜形成用塗布液を3mmのソーダライム系ガラス基板上にパーコーターを用いて塗布し、常温で硬化して熱線・紫外線遮蔽膜を得た。

【0054】 $\tau_{uv}$ は0.30%であり、硬化性紫外線吸収剤の量が少ない場合でも無機紫外線吸収剤の併用で十分な紫外線遮蔽能が得られることがわかる。

【0055】比較例3・・・26gの合成液1と15gのエタノールを混合し、さらに溶媒としてエチレングリコールモノブチルエーテル7.5g、硬化触媒としてバラトルエンスルホン酸（一水和物）0.25gを加えて混合攪拌した。さらにA液を0.8gを加えて混合攪拌し、熱線・紫外線遮蔽膜形成用塗布液を得た。この塗布液中の固形分は53.2wt%、酸化ルテニウムの含有量は0.24wt%、合成液1の含有量は52.5wt%である。

【0056】この熱線・紫外線遮蔽膜形成用塗布液は粘度が高く、3mmのソーダライム系ガラス基板上には均一に塗布することができなかった。

【0057】実施例4・・・13.5gの合成液1と13.1gのエタノールを混合攪拌し、均一に溶解した。さらに溶媒としてエチレングリコールモノメチルエーテル44gとエチレングリコールモノブチルエーテル25g、硬化触媒としてバラトルエンスルホン酸（一水和物）0.4gを加えて混合攪拌した。さらにA液1.6gと日産化学製コロイダルシリカ（溶剤はイソプロピルアルコールで固形分30%）15.0gを加えて混合攪拌し、熱線・紫外線遮蔽膜形成用塗布液を得た。この塗布液中の固形分は16.6wt%、酸化ルテニウムの含有量は0.21wt%、合成液1の含有量は12.0wt%である。

【0058】この熱線・紫外線遮蔽膜形成用塗布液を3mmのソーダライム系ガラス基板上にパーコーターを用いて塗布し、常温で硬化して熱線・紫外線遮蔽膜を得た。 $\Delta H$ は14%でコロイダルシリカの添加によって膜の摩耗強度が改善された。

【0059】実施例5・・・13.5gの硬化性紫外線吸収剤（合成液1）と13.1gのエタノールを混合攪拌し、均一に溶解した。さらに溶媒としてエチレングリコールモノメチルエーテル44gとエチレングリコールモノブチルエーテル25g、硬化触媒としてバラトルエンスルホン酸（一水和物）0.4gを加えて混合攪拌した。さらにA液1.6gとアクリル樹脂をジアセトンアルコールで加熱溶解した溶液（固形分30wt%）15.0gを加えて混合攪拌し、熱線・紫外線遮蔽膜形成用塗布液を得た。この塗布液中の固形分は16.6wt%、酸化ルテニウムの含有量は0.21wt%、合成

液1の含有量は12.0wt%である。

【0060】この熱線・紫外線遮蔽膜形成用塗布液を3mmのソーダ石灰系ガラス基板上にバーコーターを用いて塗布し、常温で硬化して熱線・紫外線遮蔽膜を得た。

【0061】アクリル樹脂の添加により熱線・紫外線遮蔽膜形成用塗布液の粘度を調整することができ、塗布性が改良された。

【0062】

\*

\*【発明の効果】以上に示されたように、新規の硬化性紫外線吸収剤を用い、含ルテニウム酸化物微粒子、含イリジウム酸化物微粒子、及び含ロジウム酸化物微粒子を添加することで、常温で硬化し、紫外線吸収剤のブリードアウトが無い熱線・紫外線遮蔽膜を形成できる塗布液が提供された。本発明により、基材に長期間安定な熱線・紫外線遮蔽機能を簡便な方法で付与することが可能である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

G 0 2 B 5/22

// C 0 8 J 7/04

F 1

G 0 2 B 5/22

C 0 8 J 7/04

ターム (参考)

Z

(72)発明者 足立 健治

千葉県市川市中国分3-18-5 住友金属  
鉱山株式会社中央研究所内

(72)発明者 飯田 繁樹

東京都千代田区東神田2丁目8番4号 昭  
和テクノコート株式会社内

Fターム(参考) 2H048 CA04 CA05 CA09 CA12 CA13

CA27

4D075 CA25 DA06 DB13 EA21 EB42

EB56 EB57 EC02 EC03 EC07

4F006 AB24 AB54 AB55 BA03 DA04

4J038 CG141 GA01 GA15 HA216

HA446 JA33 KA04 KA06

KA20 MA14 NA19 PA17 PA18

PC03 PC08